



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 229 936  
A1

25

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

20 Anmeldenummer: 86116541.3

51 Int. Cl. 1: B 32 B 15/04, C 22 C 29/16,  
C 22 C 29/00, C 23 C 14/48,  
C 23 C 16/26, C 23 C 16/34,  
B 23 B 27/14

21 Anmelddatum: 28.11.86

30 Priorität: 17.12.85 DD 284407

71 Anmelder: Technische Universität Karl-Marx-Stadt,  
Postfach 964, DDR-9010 Karl-Marx-Stadt (DD)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.07.87  
Patentblatt 87/31

72 Erfinder: Weissmantel, Christian, Prof. Dr. rer. nat. habil.,  
Waldstrasse 5, Karl-Marx-Stadt 9033 (DD)  
Erfinder: Rau, Bernd, Dr. rer. nat., Dimitroffstrasse 38,  
Karl-Marx-Stadt 9072 (DD)  
Erfinder: Bewilogua, Klaus, Dr. sc. nat.,  
Alfred-Neubert-Strasse 32, Karl-Marx-Stadt 9051 (DD)  
Erfinder: Roth, Dietmar, Dr. rer. nat., Am Hang 23 e,  
Wüstenbrand 9274 (DD)  
Erfinder: Rother, Bernd, Dr. rer. nat., Am Harthwald 14,  
Karl-Marx-Stadt 9051 (DD)

54 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI NL SE

74 Vertreter: Hoffmann, Klaus, Dr. rer. nat. et al, Hoffmann .  
Eitlie & Partner Patentanwälte Arabellastrasse 4,  
D-8000 München 81 (DE)

### 55 Hartstoffsichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile.

57 Die Erfindung betrifft eine Hartstoffsicht für die Be-  
schichtung mechanisch und korrosiv beanspruchter Teile be-  
liebiger Substratwerkstoffe. Dazu zählen Werkzeuge, Werk-  
zeugeinsätze, Lager und korrosiv beanspruchte Baugruppen.  
Zusätzlich ist die Anwendung in der Elektronik und Optik so-  
wie zu dekorativen Zwecken möglich.

Erfindungsgemäß weist die aus Kohlenstoff oder Boroni-  
trid-Schichten gebildete Hartstoffsicht eine amorphe Netz-  
werkstruktur auf, die der in den hexagonalen kristallinen Pha-  
sen ähnlich ist. Sie besitzt einen Wasserstoffanteil von 5  
Atom% bis 50 Atom%, und es ist eine Schichtkomponente, be-  
stehend aus Metall und/oder Bor und/oder Silizium und/oder  
Edelgasen, im Bereich von 1 Atom% bis 85 Atom% vorhanden.

EP 0 229 936 A1

Hartstoffsicht für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile

Die Erfindung betrifft eine Hartstoffsicht hoher Haftfestigkeit auf beliebigen Substratwerkstoffen, großer Härte und Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auf der Grundlage von Kohlenstoff oder Boritrid. Derartige Hartstoffsichten erhöhen die Lebensdauer und verbessern die Funktionseigenschaften damit beschichteter Teile, welche Werkzeuge, Werkzeugeinsätze, Lager oder korrosiv belastete Baugruppen sein können.

Eine weitere Anwendung erfolgt in der Elektronik und Optik sowie zu dekorativen Zwecken.

Hartstoffsichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile sind in vielen Fällen ionengestützt abgeschiedene Schichten, die in Abhängigkeit vom Verwendungszweck in verschiedenen Varianten bekannt sind.

So werden in der DD-PS 155 826 Hartstoffsichten beschrieben, die aus diamantähnlichem Kohlenstoff, Metall und Karbiden, Nitriden, Boriden usw. bestehen. Die Verbindungsbildung von Karbiden, Nitriden usw. erfordert hohe Bildungsenergien bzw. -temperaturen auch beim Einsatz ionengestützter Beschichtungsvorfahren, so daß noch unbeschichtete, thermisch empfindliche Teile nicht oder nur mit erhöhtem apparativen Aufwand beschichtbar sind. So liegen z. B. die Bildungstemperaturen für Niedertemperatürkarbide oberhalb 300 °C und für Chromiumkarbid oberhalb 1000 °C (K. Nowilogin u. a., Kristall und Technik, 15 (1900) 1205). Da DIB-OB offenbar eine Gleitschicht, bestehend aus einer Kohlenstoff-Metall-Matrix. Eine Schicht, die den Anforderungen guter Gleiteigenschaften entspricht, kommt entsprechend diesem

Aufbau jedoch den Forderungen nach einem Korrosions- und Verschleißschutz nicht nach.

Das weiteren sind aus der DD-PS 15G 717 Hartstoffschichten 5 auf der Basis von Bornitrid bekannt. Die Haftung derartiger Schichten besonders auf metallischen Substraten ist ungenügend und muß durch Zwischenschichten verbessert werden. Der beschriebene Dickenbereich von 0,2 - 3  $\mu$ m weist eine verschleißmindernde Wirkung nur bei geringen 10 Normalkräften während des Verschleißprozesses auf.

Die beschriebenen Hartstoffschichten sind nur für begrenzte Anwendungsgebiete einsetzbar, wobei sie in der Regel nur einer speziellen Anforderung, z. B. Verschleiß oder 15 Korrosion, angepaßt sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Hartstoffschicht für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile auf der Basis von Kohlenstoff oder Bornitrid zu schaffen, 20 die auf beliebige, bei der Beschichtung nicht extern aufgeheizte Substratwerkstoffe aufgebracht wird, eine große Härte sowie eine vollständige Haftung bei guten Korrosions- sowie Verschleißschutzeigenschaften besitzt und eine hohe Temperatur-beständigkeit während der Belastung 25 aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, daß eine Kohlenstoff- oder Bornitridschicht eine amorphe Netzwerkstruktur mit einer atomaren Nahordnung aufweist, die dor in dem 30 hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, einen Wasserstoffanteil von 5 Atom% bis 50 Atom% besitzt und eine Schichtkomponente, bestehend aus Metall und/oder Bor und/oder Silicium und/oder Edelgasen im Bereich von 1 Atom% bis 85 Atom%, vorhanden ist.

Es hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lösung als vorteilhaft gezeigt, daß insbesondere das Zusammenwirken der atomaren Nahordnung, die der in den hexagonalenkristallinen Phasen ähnlich ist, mit dem Vorhandensein von Wasserstoff

5 zu mechanischen Schichteigenschaften führt, die mit bekannten Schichtstrukturen und -zusammensetzungen nicht erreicht werden können. Durch den Einbau der Schichtkomponente werden die Schichteigenschaften entsprechend den Anwendungsbereichen angepaßt und verbessert.

10 Die Hartstoffscheicht befindet sich erfindungsgemäß auf beliebigen Unterlagen, wie Hartmetall, Schnellarbeitsstahl, Aluminium, Silizium, Kupfer, Messing, Bronze, Zink, Keramik oder Kochsalz. Um die Haftung der Hartstoffscheicht besonders bei Kupfer, Messing und Bronze zu gewährleisten, ist in einer Ausgestaltung der Erfindung eine Zwischenschicht aus Titanitrid oder Aluminium vorhanden.

15 20 Eine Hartstoffscheicht nach der Erfindung wird in einer vorzugsweise Ausgestaltung mittels ionengestützter Beschichtungsverfahren bei Ionenenergien von 50 eV bis 10 000 eV aufgebracht, wobei die eingelagerten Schichtkomponenten in Form von Molekülen und/oder Clustern vorliegen.

25 30 Die Schichtdicke liegt erfindungsgemäß zwischen 0,01 µm und 20 µm.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung ist der Anteil der einzelnen Schichtbestandteile innerhalb der Schichtdicke kontinuierlich oder sprunghaft veränderbar.

35 Es ist im Sinne der Erfindung, daß die Härte der beschriebenen Hartstoffscheicht zwischen 10 GPa und 60 GPa in Abhängigkeit vom Schichtaufbau, Substrat und Anwendungslage liegt.

Bei einer Hartstoffschieht auf Kohlenstoffbasis erfolgt vorteilhaftweise die Anpassung im wesentlichen durch die Veränderung des Vernetzungsgrades des Kohlenstoffnetzwerkes. Der gezielte Wasserstoffeinbau führt zur Ansättigung freier Bindungen des Netzwerkes und damit zu einer notwendigen Stabilisierung.

Eine ähnliche Rolle spielen die eingelagerten Schichtkomponenten im Dornitrid-Netzwerk, die zu einer Verringerung der inneren Spannungen in der Dornitridschicht führen, wodurch eine bessere Haftung auf dem Substratwerkstoff erreicht wird. Schichtkomponenten in Form von Metallen, Metallnitriden und/oder Metallcarbiden mit ihren bekannten Wirkungen als Katalysatoren für die Bildung des kubischen Vornitrids finden in der erfindungsgemäßen Lösung eine eingepaßte Verwendung.

Die Erfindung soll anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Eine Hartstoffschieht befindet sich auf einem gereinigten Hartmetallsubstrat mit den Werten VH<sub>0,04</sub> 16 GPa. Die Schicht wird mittels ionengestützter Abscheideverfahren mit Benzzen als Kohlenstoffträger auf gekühltem Substrat abgeschieden. Die Ionenenergie betrug dabei 1000 eV. Die Hartstoffschieht mit einer Dicke von 5,0  $\mu$ m setzt sich aus 60 Atom% Kohlenstoff, 20 Atom% Chromium und 20 Atom% Wasserstoff zusammen.

Durch Verwendung der Metallkomponente Chromium wird in diesem Fall eine besonders hohe zusätzliche Korrosionsschutzwirkung erzielt. Es wird ausgenutzt, daß Chromium/Kohlenstoff-Schichten eine große Neigung zur Passivierung und eine hohe Beständigkeit im passiven Zustand besitzen.

Das Korrosionsverhalten von Chrom-Kohlenstoffschichten

- 6 -

umfaßt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schicht das Korrosionsverhalten des Chromiums und die chemische Resistenz des Kohlenstoffs.

5 Die Grenzflächenenergie (Haftenergie) beträgt  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$ , Dichte =  $3,0 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Schicht weist einen Reibkoeffizienten  $\mu$  0,15 und eine Vickershärte  $VH_0,04$  25 GPa auf.

10 2. Ein poliertes und vor der Beschichtung entfettetes Bronzesubstrat ist mit einer Hartstoffschicht aus Korrosions- und Verschleißschutz versehen. Die Schicht ist wie folgt aufgebaut:

15 Auf dem Substratwerkstoff aus Bronze befindet sich eine haftfeste Aluminium-Zwischenschicht von 100 nm, die ca. 1 Atom% Krypton enthält. Dieser Aluminium-Zwischenschicht folgt ein Schichtbereich von 100 nm Dicke mit einer linearen Aluminium-Gradienten, wobei dieser Schichtbereich am Ende aus 60 Atom% Kohlenstoff, 30 Atom% Aluminium und 10 Atom% Wasserstoff besteht. Dieses Verhältnis der Schichtkomponenten ist bis zu einer Gesamtschichtdicke von 1,0  $\mu\text{m}$  konstant. Im Schichtbereich von 1,0  $\mu\text{m}$  bis 1,2  $\mu\text{m}$  wird die Aluminiumkomponente linear bis auf 5 Atom% gesenkt. Bis zur Gesamtschichtdicke von 4,0  $\mu\text{m}$  besteht die Schicht aus Kohlenstoff mit Netzwerkstruktur, in der 20 Atom% Wasserstoff und 5 Atom% Aluminium enthalten sind.

20 Die Schicht besitzt eine Härte  $VH_0,04$  20 GPa und ist im Gegensatz zu reinen Kohlenstoffschichten auch unter Belastung (Auflagedruck bei Verschleißprüfung 1 GPa) haftfest. Der Reibkoeffizient  $\mu$  beträgt 0,1. Im Korrosionstest weisen diese Schichten Ruhepotentiale auf, die in der elektrochemischen Spannungsreihe den Potentialen der Edelmetalle 25 entsprechen.

-6-

3. Auf einer Hartmetallwendeschneidplatte mit Titannitrid-Dockeschicht wird eine weitere Hartstoffsicht abgeschieden.

Mittels getrennter Bor- und Titan-Verdampfung und unter

5 Verwendung eines Gasgemisches, bestehend aus 60 Atom% Ammoniak und 40 Atom% Ar, wird bei einer Ionenenergie von 2 keV eine Hartstoffsicht, bestehend aus 95 Atom% Bor, 5 Atom% Titan, 5 Atom% Wasserstoff und 5 Atom% Stickstoff aufgebracht. Diese Schicht ist bis  $1100^{\circ}\text{C}$  temperatur-  
10 beständig, besitzt eine Härte von  $\text{VH}_{0,1} = 25 \text{ GPa}$  und eine Dichte  $\approx 2,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Es wurden Haftenergien

$3,0 \cdot 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  gemessen.

15 Der spezifische elektrische Widerstand beträgt  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Der strukturelle Aufbau und die chemische Zusammensetzung der beschriebenen Hartstoffsichten sind mittels Elektronenmikroskopie und -beugung, elektronenstrahlinduzierter Analyseverfahren sowie einer Kernreaktionsmethode zur Wasserstoffbestimmung nachzuweisen.

Patentansprüche

1. Hartstoffschicht auf der Grundlage von Kohlenstoff oder Bornitrid zur Beschichtung von mechanisch und korrosiv beanspruchten Substratwerkstoffen oder korrosiv belasteter Baugruppen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kohlenstoff- oder Bornitridschicht eine amorphe Netzwerkstruktur mit einer atomaren Nahordnung, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, aufweist, in der ein Wasserstoffanteil von 5 Atom% bis 50 Atom% und eine Schichtkomponente, bestehend aus Metallen und/oder Bor und/oder Silicium und/oder Edelgasen im Bereich von 1 Atom% bis 85 Atom% vorhanden sind.
2. Hartstoffschicht nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Substratwerkstoff aus Hartmetall, Schnellarbeitsstahl, Aluminium, Silicium, Kupfer, Messing, Bronze, Zink, Keramik oder Kochsalz besteht.
3. Hartstoffschicht nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zwischenschicht aus Titannitrid oder Aluminium vorhanden ist.
4. Hartstoffschicht nach den Patentansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht mittels ionengestützter Beschichtungsverfahren bei Ionenergien von 50 eV bis 10 000 eV aufgebracht ist.
5. Hartstoffschicht nach den Patentansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eingelagerte Schichtkomponente in Form von Molekülen und/oder Clustern vorhanden ist.
6. Hartstoffschicht nach den Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der einzelnen

-0-

Schichtkomponenten innerhalb der Schichtdicke kontinuierlich oder sprunghaft veränderbar ist.

7. Hartstoffschicht nach den Patentansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke zwischen  
0,01  $\mu$ m und 20  $\mu$ m ausgebildet ist.
8. Hartstoffschicht nach den Patentansprüchen 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine Härte von  
10 GPa bis 60 GPa besitzt.

10



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86116541.3			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)			
X, P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Feld C, Band 10, Nr. 17, 23. Jänner 1986  THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT  Seite 11 C 324  * Kokai-Nr. 60-169 559 (KOGYO GIJUTSUIN) *  --	1, 4	B 32 B 15/04 C 22 C 29/16 C 22 C 29/00 C 23 C 14/43 C 23 C 16/26 C 23 C 16/34 B 23 B 27/1			
X	DE - A1 - 3 421 739 (BATTELLE-INSTITUT)  * Beispiel; Patentansprüche *  --	1, 7				
X	DD - A1 - 227 457 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN)  * Beispiel 1 *  --	1, 4				
X	DD - A1 - 227 456 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN)  * Patentansprüche *  --	1, 4				
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Feld C, Band 7, Nr. 19, 25. Jänner 1983  THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT  Seite 60 C 147  * Kokai-Nr. 57-174 453 (SUMITOMO) *  --	1, 3	B 32 B 15/00 C 22 C 29/00 C 23 C 14/00 C 23 C 16/00 B 22 F 7/00 B 23 B 27/00			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort WIEN</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 20-03-1987</td> <td>Prüfer ONDER</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 20-03-1987	Prüfer ONDER
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 20-03-1987	Prüfer ONDER				

0229936



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

-2-

EP 86116541.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	
X	<p>GB - A - 2 156 387 (VSESOJUZNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY)</p> <p>* Patentansprüche *</p> <p>-----</p>	1, 4, 5	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	20-03-1987	ONDER	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			